

522,722

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011522 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 59/40, 市 港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社 新事業
G03H 1/02, G03F 7/004, 7/038, 7/40 企画開発部 新製品開発研究所内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009524 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 28 日 (28.07.2003) DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
(25) 国際出願の言語: 日本語 LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
(26) 国際公開の言語: 日本語 SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
特願2002-220740 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
特願2003-58010 2003 年 3 月 5 日 (05.03.2003) JP AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成
株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
東京都 港区 西新橋一丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP). OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 久雄 (KA- 国際調査報告書
TOU, Hisao) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市 港
区 船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社 新事業企
画開発部 新製品開発研究所内 Aichi (JP). 佐々木 裕
(SASAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR HOLOGRAPHY, METHOD OF CURING THE SAME, AND CURED ARTICLE

(54) 発明の名称: ホログラム記録用組成物およびその硬化方法ならびに硬化物

(57) Abstract: A composition for holography which is reduced in curing shrinkage and can satisfactorily form a thick holographic coating film; a method of curing the composition; and a cured article. The composition for holography comprises a cationically polymerizable compound, a compound having a refractive index which is different by at least 0.005 from that of the cured article to be obtained by curing the cationically polymerizable compound, a thermal cationic polymerization initiator, and a cationic photopolymerization initiator. The curing method comprises: a step in which the composition for holography is formed into a liquid film; a step in which the liquid film is heated to thermally cure part of the liquid film; and a step in which the semicured film which has been thermally cured partly is irradiated with coherent light for interference pattern formation to photocure the semicured film. The cured article is obtained by the curing method.

(57) 要約: 硬化収縮が小さく、膜厚の厚いホログラム記録被膜を良好に形成できるホログラム記録用組成物およびその硬化方法ならびに硬化物を提供する。本発明は、カチオン重合性化合物、該カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が 0.005 以上異なる化合物、熱カチオン重合開始剤および光カチオン重合開始剤を含有するホログラム記録用組成物である。本発明の硬化方法は、前記ホログラム記録用組成物を液膜とする工程、該液膜を加熱して一部を熱硬化させる工程および一部が熱硬化された半硬化膜に干渉パターン形成のためのコヒーレント光を照射して光硬化させる工程を含む。本発明の硬化物は、前記硬化方法により得られる。

WO 2004/011522 A1

明細書

ホログラム記録用組成物およびその硬化方法ならびに硬化物

技術分野

本発明は、カチオン重合性化合物を含有するホログラム記録用組成物およびその硬化方法ならびに硬化物に関する。

背景技術

近年、ホログラム記録用材料として、様々な材料が報告されている。例えば、特開平 5-107999 号公報、特開平 6-301322 号公報及び特開平 7-104644 号公報において、ラジカル重合可能なモノマーやオリゴマーにより干渉縞が形成されるホログラム記録用材料が開示されている。しかしラジカル重合性化合物を利用する場合には、大気中の酸素による重合阻害が生じるため、ホログラム記録用材料およびその使用環境から酸素を排除する必要がある。また、利用するラジカル重合性化合物によっては、重合にともなう硬化収縮が大きく、形成された干渉縞が移動したり、歪んだりするため良好なホログラム記録ができない場合があり、使用が制限される。

ラジカル重合性化合物よりも重合時の硬化収縮が小さいカチオン重合性化合物をホログラム記録用材料に利用して干渉縞の移動や歪みが改善された技術が、特表平 11-512847 号公報及び特表 2001-523842 号公報および非特許文献 1 等が開示されている。特に、J. Imag. Sci. Technol., vol. 41, (5), 497-514 (1997) には、干渉縞がホログラム記録用材料に形成される前に、Nonholographic Pre-Imaging Exposure なる露光が行われることが開示されている。該露光が行われる理由は、①液体状態のホログラム記録用材料に干渉縞が形成されても、干渉縞の周囲が液体であり、形成された干渉縞が移動して乱れやすいので、ホログラム記録用材料の一部を硬化させて流動性を低減またはなくすことにより干渉縞の移動を抑制するため、および②予めホログラム記録用材料の一部を重合させておくことにより干渉縞形成時に発生する硬化収縮をより低減させるためかと推測される。しかし、上記技術は膜厚の厚いホログラム記録被膜を良好に形成できない場合があり、使用が制限される。また、カチオン重合性化合物を主要成分のひとつとするホログラム記録用材料は、デジタルデータ記録用途への利用が考えられているが、該用途

は書き込み速度が速いホログラム記録用材料を必要とする。上記従来技術に記載されたホログラム記録用材料は、十分な書き込み速度が得られずにデジタルデータ記録用途への利用が制限される場合がある。

本発明は、上記の従来技術における問題点が解決された、膜厚が厚く記録感度が高いホログラム記録被膜を良好に形成できる硬化収縮が小さいホログラム記録用組成物およびその硬化方法ならびに硬化物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、カチオン重合性化合物、該カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物、熱カチオン重合開始剤および光カチオン重合開始剤を含有するホログラム記録用組成物である。

本発明の好ましいホログラム記録用組成物において、上記カチオン重合性化合物はエポキシ化合物である。

本発明の好ましいホログラム記録用組成物において、上記カチオン重合性化合物は多官能カチオン重合性化合物および単官能カチオン重合性化合物からなる。

本発明の好ましいホログラム記録用組成物において、上記多官能カチオン重合性化合物はシロキサン結合を有する多官能エポキシ化合物である。

本発明の好ましいホログラム記録用組成物において、上記単官能カチオン重合性化合物はシロキサン結合を有する単官能エポキシ化合物である。

本発明の好ましいホログラム記録用組成物において、上記熱カチオン重合開始剤はアルミニウム化合物およびシラノール基を有する化合物からなる。

本発明のホログラム記録用組成物の硬化方法は、上記ホログラム記録用組成物を液膜とする工程、該液膜を熱硬化させて半硬化膜とする工程および該半硬化膜にコヒーレント光を照射して干渉パターンを形成させる工程を含むものである。

本発明の硬化物は、本発明のホログラム記録用組成物を上記硬化方法により硬化させたものである。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において、多官能とは2官能以上を意味する。

本発明のホログラム記録用組成物は、カチオン重合性化合物、該カチオン重合性化合物

物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物、熱カチオン重合開始剤および光カチオン重合開始剤を含有するものである。

(カチオン重合性化合物)

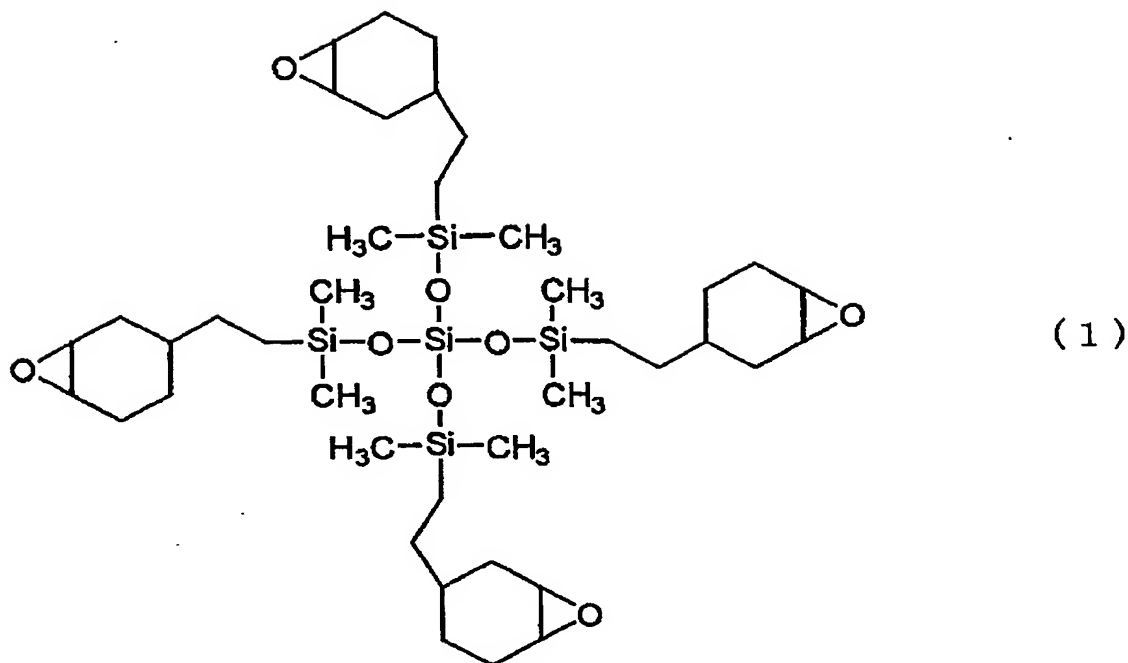
カチオン重合性化合物は、ホログラム記録用組成物に硬化性を付与し、ホログラム記録機能を発現させるための主要成分である。

カチオン重合性化合物としてはエポキシ化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。種々の骨格のものを入手または調製して屈折率や他の成分との相溶性などを調整しやすいため、エポキシ化合物は好ましいカチオン重合性化合物である。

エポキシ化合物に特に制限はなく、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が挙げられ、モノマー、オリゴマーおよびポリマーのいずれもエポキシ基を有している化合物は使用可能である。

芳香族エポキシ化合物としては、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルが挙げられる。具体例としてはビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げられる。

脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるものが挙げられる。シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイドの骨格を有する化合物が好ましく、具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]テトラメチルジシロキサン、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]ペンタメチルジシロキサン、下記化学式(1)に示す構造を有する脂環族エポキシ化合物等が挙げられる。



脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等が挙げられる。その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は 1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のようなポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げられる。

上記エポキシ化合物の中でも、干渉縞形成時の重合反応性がよいためおよび良好なホログラム記録が得られるために、脂環族エポキシ化合物が好ましく、特に、ビス[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]テトラメチルジシロキサン、[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]ペンタメチルジシロキサン、上記化学式 (1) に示す構造を有する脂環族エポキシ化合物などが好ましい。

カチオン重合性化合物が多官能カチオン重合性化合物および単官能カチオン重合性化

合物からなるもの（以下、多官能単官能複合カチオン重合性組成物ともいう。）である場合は、得られるホログラム記録用組成物が記録感度の高いものとなりやすいために好ましい。多官能単官能複合カチオン重合性組成物において、多官能カチオン重合性化合物が多官能エポキシ化合物であるものはより好ましく、シロキサン結合を有する多官能エポキシ化合物であるものはさらに好ましい。また、単官能カチオン重合性化合物が単官能エポキシ化合物であるものはより好ましく、シロキサン結合を有する単官能エポキシ化合物であるものはさらに好ましい。これらの理由は組成物が相溶性の良好な均一性のよいものとなりやすく、得られるホログラム記録用組成物が特に記録感度の高いものとなりやすいためである。多官能単官能複合カチオン重合性組成物において、多官能カチオン重合性化合物および単官能カチオン重合性化合物の割合は、両者の合計量を基準としてそれぞれ50～90質量%および10～50質量%であることが好ましく、それぞれ50～80質量%および20～50質量%であることがより好ましい。単官能カチオン重合性化合物の割合が少なすぎると記録感度の高くなる度合いが小さい場合があり、割合が多すぎると組成物が濁る（相溶性の不十分なものとなる）場合がある。

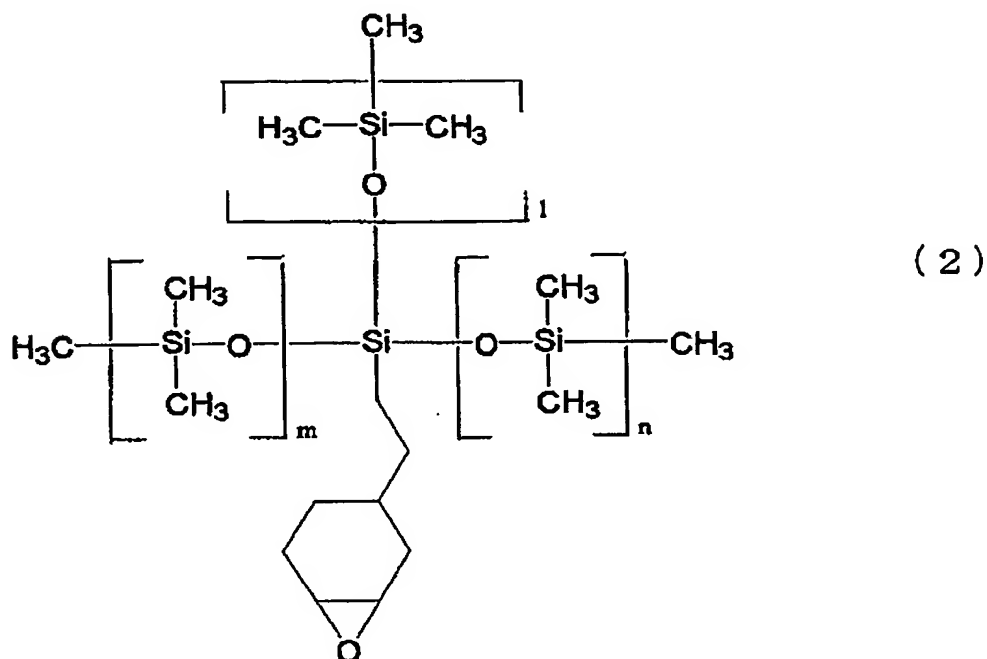
単官能エポキシ化合物は分子中に1個のオキシラン環を有する化合物であり、公知の芳香族単官能エポキシ化合物、脂環族単官能エポキシ化合物、脂肪族単官能エポキシ化合物などが挙げられる。脂環族単官能エポキシ化合物は単官能エポキシ化合物として特に好ましいものである。

芳香族単官能エポキシ化合物として好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有するフェノール化合物或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテルであり、フェニルグリシジルエーテル、グリシジル4-ノニルフェニルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げられる。

脂肪族単官能エポキシ化合物の好ましいものとしては、脂肪族アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、ブチルグリシジルエーテル、グリシジルヘキサデシルエーテル等が挙げられる。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げられる。

脂環族単官能エポキシ化合物としては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素等の適当な酸化剤でエ

ボキシ化することによって得られる。シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては4-ビニル-1-シクロヘキセン 1,2-エポキシドやメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]ペンタメチルジシロキサン、下記化学式(2)で表される構造を有する化合物等が挙げられる。



式(2)において1、m、nはいずれも0以上の整数であり、1、m、nのうち少なくとも1つは1以上である。1、m、nはいずれも10以下の整数である。

多官能エポキシ化合物としては、上記に例示したものがいずれも使用可能である。

カチオン重合性化合物の配合割合は、ホログラム記録用組成物100質量%を基準として5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、20～85質量%がさらに好ましい。配合割合が少なすぎても多すぎてもホログラム記録性能を向上させる効果が不充分となる。

(カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物)

カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物は、組成物をホログラム記録できるものとするために必要な成分である。

カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物として、カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なるシロキサン結合を有する化合物、ポリシロキサン、ポリエーテル、ポリアクリレート、ポリスチレンはホログラム記録をより良好なものとするために好ましいものである。

カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.01以上異なる化合物は、ホログラム記録をより良好なものとするために好ましいものである。

カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物の配合割合は、ホログラム記録用組成物100質量%を基準として5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、10～70質量%がさらに好ましい。配合割合が少なすぎても多すぎてもホログラム記録性能が不十分となる場合がある。

(熱カチオン重合開始剤)

熱カチオン重合開始剤は、ホログラム記録用組成物を使用してホログラム記録を行う際、干渉パターン形成のためのコヒーレント光を照射して光硬化させる工程に先立って、液膜状態のホログラム記録用組成物を加熱してカチオン重合性化合物の一部を熱硬化させるために必要な成分である。このような熱硬化により、ホログラム記録用組成物は膜厚の厚いホログラム記録被膜を良好に形成することができる。ホログラム記録被膜を厚いものにすることは記録可能な情報量を増加させる。

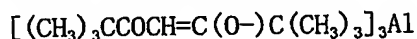
熱カチオン重合開始剤は、加熱されることによりカチオン重合性化合物をカチオン重合させる活性種を生成する化合物であり、単独の化合物であってもよく、複数の化合物の組み合わせであってもよい。公知の熱カチオン重合開始剤を使用可能であるが、ホログラム記録用組成物に含まれるその他の成分との相溶性が優れるために、アルミニウム化合物とシラノール基を有する化合物の組み合わせが好ましい熱カチオン重合開始剤である。熱カチオン重合開始剤の配合割合は、ホログラム記録用組成物100質量%を基準として0.01～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。配合割合が少なすぎると熱硬化性が不十分となる場合があり、多すぎると経済的に無駄であり、組成物の保存安定性が悪くなる場合があるほか、得られる組成物がかえってホログラム記録性能の悪いものとなる場合がある。

アルミニウム化合物とシラノール基を有する化合物からなる熱カチオン重合開始剤および該開始剤を使用してエポキシ化合物を熱硬化させること自体は公知である（特公昭

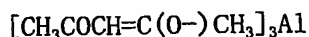
57-57487 号公報、特公昭 57-57488 号公報、特公昭 57-57489 号公報、特公昭 57-57490 号公報、特公昭 57-57491 号公報、特公昭 57-57492 号公報、特開昭 57-133122 号公報、特開昭 58-21418 号公報、特開昭 58-160342 号公報、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. vol. 19, 2185-2194 (1981)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. vol. 19, 2977-2985 (1981)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. vol. 20, 3155-3165 (1982)、高分子 35 巻 2 月号 (1986) など。

アルミニウム化合物としては、上記文献に記載のアルミニウム化合物などが使用できる。組成物に配合されるエポキシ化合物の種類等により、好ましく利用されるアルミニウム化合物は異なるが、あえて挙げるとすれば、エポキシ化合物との相溶性や熱硬化反応特性がよいため、良好なホログラム記録が得られやすいため、および入手しやすいものであるため、上記の文献に記載されたアルミニウム化合物の中でも Aluminum tris(2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionate)、Aluminum acetylacetonate、Aluminum tris-(ethylacetoacetate) が好ましい。それぞれ下記に示す化学式で表される化合物である。

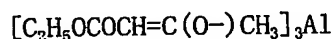
Aluminum tris(2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionate)



Aluminum acetylacetonate



Aluminum tris-(ethylacetoacetate)



アルミニウム化合物を熱カチオン重合開始剤として使用する場合の配合割合は、ホログラム記録用組成物 100 質量%を基準として 0.001～10 質量%が好ましく、0.005～1 質量%がより好ましい。

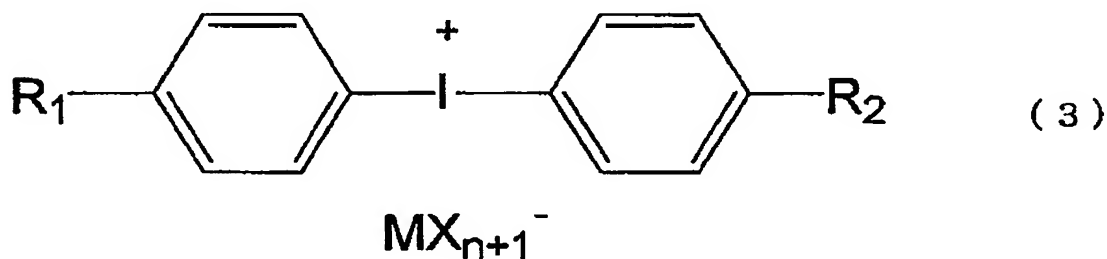
上記アルミニウム化合物と組み合わせて熱カチオン重合開始剤として使用できるシラノール基を有する化合物としては、上記文献に記載されているシラノール基を有する化合物が挙げられる。利用するエポキシ化合物などにより、好ましく利用されるシラノール基を有する化合物は異なるが、あえて挙げるとすれば、シラノール基を有するジアルキルシリコンやシラノール基を有するジアリールシリコン、シラノール基を有するアルキルアリールシリコンなどのシラノール基を有するシリコン化合物が好ましく利用される。

シラノール基を有する化合物を熱カチオン重合開始剤として使用する場合の配合割合は、ホログラム記録用組成物 100 質量%を基準として 0.01～20 質量%が好ましく、0.1～5 質量%がより好ましい。

(光カチオン重合開始剤)

光カチオン重合開始剤は、ホログラム記録用組成物を使用してホログラム記録を行う際、干渉パターン形成のためのコヒーレント光を照射してカチオン重合性化合物を光硬化させるために必要な成分である。

光カチオン重合開始剤は、光の照射によりカチオン重合性化合物をカチオン重合させる活性種を生成する化合物である。本発明において光は可視光および紫外線を含む。光カチオン重合開始剤としては、公知のものを使用することができる。例えばジアゾニウム塩やトリアリールスルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、フェロセニウム塩が挙げられる。これらの開始剤の中で好ましいものとしてはジアリールヨードニウム塩が挙げられる。典型的なジアリールヨードニウム塩を下記式 (3) に示す。



式 (3) において、 R_1 は炭素数 1～18 のアルキル基、又は炭素数 1～18 のアルコキシ基などであり、 R_2 は水素、炭素数 1～18 のアルキル基、又は炭素数 1～18 のアルコキシ基などである。M は金属またはホウ素、リンである。X はハロゲンまたはハロゲンを含む基であり、好ましくはフッ素やペンタフルオロフェニル基である。n は M の価数を意味する。

光カチオン重合開始剤の配合割合は、ホログラム記録用組成物 100 質量%を基準として 0.05～20 質量%が好ましく、0.5～10 万質量%がより好ましい。配合割合が少なすぎ

ると光硬化性が不十分となる場合があり、多すぎると経済的に無駄であるほか、得られる組成物がかえってホログラム記録性能の悪いものとなる場合がある。

(光増感剤)

ホログラム記録用組成物は、光増感剤が添加されたものであってもよい。光カチオン重合開始剤の種類、照射する光の波長などによって、光増感剤の添加により光照射における硬化性が良好なものとなる場合がある。光増感剤は、干渉パターン形成時に利用する光に感受性を有するものであれば公知の化合物が使用できる。好ましくは色素が利用される。

例えば、光カチオン重合開始剤としてジアリールヨードニウム塩を使用し、干渉パターン形成のために照射する光として波長 532nm の緑色レーザー光（発振波長が 1064nm の YAG レーザを使った際の第 2 次高調波）を使用する場合、5, 12-ビス(フェニルエチニル)ナフタセンやルブレンの利用が好ましい。

光増感剤を併用する場合の配合割合は、ホログラム記録用組成物 100 質量%を基準として 0.001~10 質量%が好ましく、0.01~1 質量%がより好ましい。配合割合が少なすぎると光硬化性向上効果が不十分となる場合があり、多すぎると経済的に無駄であるほか、得られる組成物がかえってホログラム記録性能の悪いものとなる場合がある。

ホログラム記録用組成物は、上記成分のほか、粘度調節剤や密着性改良剤などがさらに配合されたものであってもよい。

(硬化方法)

上記ホログラム記録用組成物は、以下の方法で処理されることにより、優れたホログラム記録性能を発揮することができる。すなわちホログラム記録用組成物を液膜とする工程、該液膜を熱硬化させて半硬化膜とする工程および該半硬化膜にコヒーレント光を照射して干渉パターンを形成させる工程を含む方法である。上記「半硬化膜」とは、液膜のホログラム記録対象領域においてまんべんなくカチオン重合性化合物を、0%を超え 100%未満の反応率で硬化させることを意味するのであって、ホログラム記録対象領域のある部分は硬化させて他の部分は硬化させないという意味ではない。半硬化膜の硬化程度（反応率の割合）は 10~90%が好ましく、20~80%がより好ましい。

ホログラム記録用組成物を液膜とする工程は、組成物を設計された厚さの液膜とする

ことを含む。液膜の厚さは0.005～7mmが好ましく、0.01～5mmがより好ましく、0.02～3mmがさらに好ましい。液膜は基材に塗布された状態、容器に充填された状態などであってよく、光照射される面がガラス板など光透過性の板またはフィルムで被覆された状態であってもよい。

上記液膜を熱硬化させて半硬化膜とする工程は、組成物に配合された熱カチオン重合開始剤が活性化されるのに十分な温度で上記液膜を加熱することを含む。この工程は前記半硬化膜にコヒーレント光を照射して干渉パターンを形成させる工程より前に実施される。このような熱硬化により、ホログラム記録用組成物は膜厚の厚いホログラム記録被膜を良好に形成することができる。ホログラム記録被膜を厚いものにするには記録可能な情報量を増加させる。

加熱条件はカチオン重合性化合物や熱カチオン重合開始剤の種類や濃度によって異なる。得られる熱硬化物の20℃における貯蔵弾性率が 1×10^4 Pa以上、好ましくは 1×10^5 Pa以上となるような加熱条件がよい。また、加熱硬化後、干渉パターン形成のための光硬化時の発熱量が、熱硬化されていない組成物を光硬化させた場合に生ずる発熱量の3%～75%、好ましくは10%～50%となるような加熱条件がよい。例えば加熱温度は好ましくは40～250℃、より好ましくは50～200℃、加熱時間は好ましくは1分間～10時間、より好ましくは2分間～5時間である。

加熱硬化が不足すると干渉パターン形成のためのコヒーレント光を照射して光硬化させる工程において干渉パターンの移動が起こって良好なホログラム記録が得られない場合があり、加熱硬化が過剰であると干渉パターン形成のためのコヒーレント光を照射して光硬化させる工程において十分な干渉パターンの形成ができなくなってやはり良好なホログラム記録が得られない場合がある。

本発明は、干渉パターン形成のためのコヒーレント光を照射して光硬化させる工程（以下、パターン形成硬化ともいう。）に先立って行われるホログラム記録用組成物の一部硬化（以下、前硬化ともいう。）を熱硬化とする点に特徴がある。前硬化を光硬化とした場合は、厚い硬化膜を得ることが困難であるか、硬化膜が得られてもホログラム記録性能（回折効率、情報量）が不足したものとなりやすい。前硬化にも光硬化が採用される場合は前硬化において光カチオン重合開始剤が消費されるためにパターン形成硬化において十分な干渉パターン形成がされにくいものと考えられる。

一部が熱硬化された半硬化膜に干渉パターン形成のためのコヒーレント光を照射して

光硬化させる工程は、上記一部が熱硬化された半硬化膜に干渉パターンを形成させることが可能なコヒーレント光を照射し、未反応のカチオン重合性化合物を光カチオン重合させてホログラム記録を行うことを含む。コヒーレント光としては通常レーザー光が使用される。本発明の組成物は光重合性化合物としてカチオン重合性化合物を使用し、ラジカル重合性化合物を使用していない（干渉パターン形成においてラジカル重合を使用していない）ため、このパターン形成硬化において硬化収縮が小さく、干渉パターンに忠実なホログラム記録が行える点にも特徴がある。

上記のようにして得られた硬化物は、必要に応じてさらに熱硬化または光硬化させてもよい。

実施例

以下の実施例で本発明をさらに具体的に説明する。以下において、%は質量%である。

(実施例 1)

カチオン重合性化合物としてビス[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]テトラメチルジシロキサン、カチオン重合性化合物と屈折率が異なる化合物としてポリメチルフェニルシロキサン（重量平均分子量： $M_w = 1.85 \times 10^3$ 、屈折率： $n_d^{20} = 1.537$ ）、熱カチオン重合開始剤として Aluminum tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)、両末端にシラノール基を有するジメチルシリコーン（重量平均分子量： $M_w = 2000$ ）、光カチオン重合開始剤として (tolylcumyl) iodonium tetrakis(pentafluorophenyl) borate、および光増感剤である 5, 12-ビス(フェニルエチニル)ナフタセンを表 1 に示す割合で含むホログラム記録用組成物を調製した。

別途測定したビス[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]テトラメチルジシロキサン硬化物の屈折率は $n_d^{20} = 1.501$ であった。

表 1

| | 実施例 1 | 比較例 1, 2 |
|--|--------|----------|
| Aluminum tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) | 0.048% | 0% |
| 末端にシラノール基を有するジメチルシリコーン | 0.96% | 0% |
| ビス [2- (3,4-エポキシシクロヘキシル) エチル] テトラメチルジシロキサン | 72.1% | 72.8% |
| ポリメチルフェニルシロキサン | 24.0% | 24.3% |
| (tolylcumyl) iodonium tetrakis (pentafluorophenyl)borate | 2.9% | 2.9% |
| 5,12-ビス (フェニルエチニル) ナフタセン | 0.029% | 0.029% |
| 合計 | 100% | 100% |

上記組成物をガラス製の容器に詰め、オーブン中 80℃で加熱し、約 500 μm の厚さを有する熱硬化物を得た。熱硬化反応の結果を表 2 に示す。

表 2

| 加熱条件 | 80℃×1h | 80℃×1.25h | 80℃×1.5h | 80℃×2h |
|-------|--------|-----------|----------|--------|
| 実施例 1 | × | △ | ○ | ○ |
| 比較例 1 | × | × | × | × |

表 2 における評価の記号の意味は以下のとおりである。

○：熱処理後のガラス製容器内のホログラム記録用材料がゲル状態（流動性がない状態）

△：熱処理後のガラス製容器内のホログラム記録用材料がゲルと液の状態で混在

×：熱処理後のガラス製容器内のホログラム記録用材料が液体状態

80℃で 1.5 時間硬化させた上記硬化物の 20℃における貯蔵弾性率、干渉パターン形成時に利用する光を上記硬化物に照射した際の発熱量、上記硬化物に干渉パターンを形成した際の回折効率を表 3 に示した。前硬化されていない組成物に干渉パターン形成用光照射を行った場合の発熱量は 300 J/g であった。

表 3

| | 20℃の貯蔵弾性率 (Pa) | 発熱量(J/g) | 回折効率(%) |
|-------|-------------------|----------|---------|
| 実施例 1 | 7.5×10^5 | 79 | 45 |
| 比較例 2 | 3.3×10^4 | 46 | 30 |

(比較例 1)

実施例 1 の組成物において熱カチオン重合開始剤が配合されていない表 1 に示す組成物を調製した。

この組成物は熱カチオン重合開始剤が配合されていないので、実施例 1 と同様に 80℃で加熱しても硬化されず、液体状態のままであった（表 2）。

(比較例 2)

実施例 1 の組成物において熱カチオン重合開始剤が配合されていない表 1 に示す組成物（比較例 1 と同じ組成物）を調製した。

上記組成物をガラス製の容器に詰め、 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ (500nm) の光を 70s 照射することにより前硬化 (Nonholographic Pre-Imaging Exposure) を行い、約 $500\mu\text{m}$ の厚さを有する硬化物を得た。得られた硬化物は光照射面においてはタックがなかったが、その裏面においてはタックがあり、硬化にむらのあるものであった。

上記硬化物の 20°C における貯蔵弾性率、干渉パターン形成時に利用する光を上記硬化物に照射した際の発熱量、上記硬化物に干渉パターンを形成した際の回折効率を表 3 に示した。

（貯蔵弾性率の測定）

Nonholographic Pre-Imaging Exposure（比較例 2）または熱処理（実施例 1）により前硬化された硬化物の 20°C における貯蔵弾性率は、VAR・DAR 型レオメータにより測定した。

（発熱量の測定）

干渉パターン形成時に利用する光照射を Nonholographic Pre-Imaging Exposure（比較例 2 の場合）とするか、または熱処理（実施例 1 の場合）により前硬化された硬化物に照射した際の発熱量は、セイコーインスツルメンツ株式会社製の UV ランプ (UV-1) 付き示差走査熱量計 (DSC220C) を利用して測定した。

UV ランプにはフィルターを取り付け、波長が $480\text{nm}\sim 550\text{nm}$ の光のみ硬化物に照射されるようにした。使用した照射光強度は $0.16\text{mW}/\text{cm}^2$ (500nm) であり、測定部には空気を $40\text{ml}/\text{min.}$ の流量で流し、雰囲気温度を 20°C とした。

（回折効率の測定）

干渉パターンを形成する際のレーザ光には波長が 532nm のレーザ光を利用した。上記レーザ光を 2 本に分け、交差させることにより干渉縞を形成した。各々のレーザ光の照射光強度が 1.5mW で、ビームスポット径が 6mm であった。硬化物平面に対する垂線を基準の 0° とし、同一平面上にある $\pm 20.3^\circ$ の角度から上記の硬化物に先に示したレーザ光を 60 秒間照射した。同時に、波長が 633nm レーザ光を干渉部分に $+24.4^\circ$ もしくは -24.4° から照射し（ホログラムのブラック角に近いと計算された値）、回折効率を測定した。

本明細書の回折効率は以下の式から求めた。

回折効率 (%) = [(波長が 633nm の 1 次回折光強度) / (波長が 633nm の入射光強度)]
×100

回折効率の値は波長が 532nm のレーザ光の照射時間 (照射量) が大きくなるにしたがって大きくなるが、該レーザ光の照射 60 秒後にはほぼ飽和していた (増加がなくなりほぼ一定値に達していた。)

(実施例 2)

実施例 1 に用いたものと同じ組成物を使用して熱硬化 (前硬化) させ、厚さが 2.4mm の熱硬化物を得ることができた。その熱硬化物の貯蔵弾性率 (20℃)、干渉パターン形成時に利用する光をその熱硬化物に照射した際の発熱量を以下に示す。

貯蔵弾性率 (20℃) : $6.5 \times 10^5 \text{Pa}$ / 発熱量 : 82J/g

(実施例 3 ~ 5)

カチオン重合性化合物としてビス[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]テトラメチルジシロキサン (多官能エポキシ化合物) および[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]ペンタメチルジシロキサン (単官能エポキシ化合物) を併用する以外は実施例 1 と同様の操作により、表 4 に示す組成の組成物を調製し、後述の評価を行った。別途測定した[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]ペンタメチルジシロキサン硬化物の屈折率は $n_d^{20} = 1.468$ であった。

表 4

| | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|---|--------|--------|--------|
| Aluminum tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) | 0.048% | 0.048% | 0.048% |
| 両末端にシラノール基を有するジメチルシリコーン | 0.99% | 0.99% | 0.99% |
| ビス[2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]テトラメチルジシロキサン | 44.6% | 54.1% | 61.2% |
| [2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル]ペンタメチルジシロキサン | 27.4% | 18.0% | 10.9% |
| ポリメチルフェニルシロキサン | 24.0% | 24.0% | 24.0% |
| (tolylcumyl) iodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate | 2.9% | 2.9% | 2.9% |
| 5, 12-ビス(フェニルエチニル)ナフタセン | 0.029% | 0.029% | 0.029% |
| 合計 | 100% | 100% | 100% |

上記組成物をガラス製の容器に詰め、オーブン中 80℃で加熱し、約 500 μm の厚さを有する熱硬化物を得た。熱硬化反応の結果を表 5 に示す。表 5 における評価の記号の意味は表 2 のものと同じである。

表 5

| 加熱条件 | 80℃×1h | 80℃×1.5h | 80℃×2h | 80℃×2.5h | 80℃×3h |
|-------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 実施例 3 | × | × | △ | △ | ○ |
| 実施例 4 | △ | △ | △ | ○ | — |
| 実施例 5 | △ | △ | ○ | — | — |

80℃でゲル状態となるまでの時間（実施例 3、4 および 5 についてそれぞれ 3 時間、2.5 時間および 2 時間）硬化させた上記硬化物の 20℃における貯蔵弾性率、干渉パターン形成時に利用する光を上記硬化物に照射した際の発熱量、上記硬化物に干渉パターンを形成した際の回折効率および記録感度を表 6 に示した。前硬化されていない組成物に干渉パターン形成用光照射を行った場合の発熱量は 300 J/g であった。

表 6

| | 20℃の貯蔵弾性率 (Pa) | 発熱量(J/g) | 回折効率(%) | 記録感度 (cm/mJ) |
|-------|-------------------|----------|---------|----------------------|
| 実施例 3 | 5.6×10^4 | 116 | 37 | 1.6×10^{-1} |
| 実施例 4 | 7.4×10^5 | 37 | 38 | 1.2×10^{-1} |
| 実施例 5 | 2.6×10^5 | 62 | 38 | 7.9×10^{-2} |

貯蔵弾性率および発熱量の測定は実施例 1 と同様の操作により行った。回折効率の測定は実施例 1 と同様の操作により行ったが、波長が 532nm のレーザ光の強度を 1.3 mW に変更し、ビームスポット径を 5 mm に変更した。

（記録感度の算出）

記録感度 S (cm/mJ) は下記の式から算出したものである。

$$S = \delta / L$$

δ：回折効率の測定操作におけるデータであって、波長が 532nm のレーザ光の照射積算量 E (mJ/cm²) および $\eta^{1/2}$ (回折効率 η の 1/2 乗) をそれぞれ横軸および縦軸にプロットしたグラフの 2ヶ所 ($\eta^{1/2} = 0.1$ および 0.4 の点) を結ぶ直線の傾きか

ら求めた値。

L : 試料（ホログラム記録用組成物）の厚さ（cm）

産業上の利用可能性

本発明のホログラム記録用組成物によれば、干渉パターン形成時の硬化収縮が小さく、配合したほとんど全ての重合開始剤や光増感剤を干渉パターン形成時に利用することができ、記録感度が高く、厚くて良好なホログラム記録被膜が得られる。すなわち、本発明のホログラム記録用組成物は、体積ホログラム記録用として好適に利用することができる。

請求の範囲

1. カチオン重合性化合物、該カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物、熱カチオン重合開始剤および光カチオン重合開始剤を含有するホログラム記録用組成物。
2. ホログラム記録用組成物100質量%を基準として、カチオン重合性化合物を5～95質量%、該カチオン重合性化合物の硬化物と屈折率が0.005以上異なる化合物を5～95質量%、熱カチオン重合開始剤を0.01～20質量%、および光カチオン重合開始剤を0.05～20質量%含有するホログラム記録用組成物。
3. カチオン重合性化合物がエポキシ化合物である請求の範囲第1項または第2項に記載のホログラム記録用組成物。
4. カチオン重合性化合物が多官能カチオン重合性化合物および単官能カチオン重合性化合物からなるものである請求の範囲第1項または第2項に記載のホログラム記録用組成物。
5. 多官能カチオン重合性化合物がシロキサン結合を有する多官能エポキシ化合物である請求の範囲第4項に記載のホログラム記録用組成物。
6. 単官能カチオン重合性化合物がシロキサン結合を有する単官能エポキシ化合物である請求の範囲第4項に記載のホログラム記録用組成物。
7. 熱カチオン重合開始剤がアルミニウム化合物およびシラノール基を有する化合物からなるものである請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のホログラム記録用組成物。
8. ホログラム記録用組成物100質量%を基準として、アルミニウム化合物の配合割合が0.001～10質量%であり、シラノール基を有する化合物の配合割合が0.01～20質量%である請求の範囲第7項記載のホログラム記録用組成物。
9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載のホログラム記録用組成物を液膜とする工程、該液膜を熱硬化させて半硬化膜とする工程および該半硬化膜にコヒーレント光を照射して干渉パターンを形成させる工程を含むホログラム記録用組成物の硬化方法。
10. 請求の範囲第9項に記載の方法により得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/40, G03H1/02, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/40-72, G03H1/02, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 99/26112 A1 (POLAROID CORP.), 09 May, 1999 (09.05.99), Claims & JP 2001-523842 A Claims & EP 1029258 A1 | 1-10 |
| A | WO 97/13183 A1 (POLAROID CORP.), 10 April, 1997 (10.04.97), Claims & JP 11-512847 A Claims & EP 853774 A1 & US 5759721 A1 | 1-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 21 October, 2003 (21.10.03)

Date of mailing of the international search report
 04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 7-5796 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 10 January, 1995 (10.01.95), Claims (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2000-47552 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 February, 2000 (18.02.00), Claims (Family: none) | 1-10 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/40, G03H1/02, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/40-72, G03H1/02, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | WO 99/26112 A1 (POLAROID CORPORATION) 1999.05.09, クレーム & JP 2001-523842 A, 特許請求の範囲 & EP 1029258 A1 | 1-10 |
| A | WO 97/13183 A1 (POLAROID CORPORATION) 1997.04.10, クレーム & JP 11-512847 A, 特許請求の範囲 & EP 853774 A1 & US 5759721 A1 | 1-10 |
| A | JP 7-5796 A (東洋インキ製造株式会社) 1995.01.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP 2000-47552 A (凸版印刷株式会社) 2000.02.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-10 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.10.03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455